



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 256 693 A1

 4(51) C 07 C 154/02  
 C 07 D 213/78  
 C 07 D 285/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 281 057 2

(22) 27.09.85.

(44) 18.05.88

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Zörbiger Straße, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Walek, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Pallas, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schöppe, Günter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Cyanimidodithiokohlensäureestern

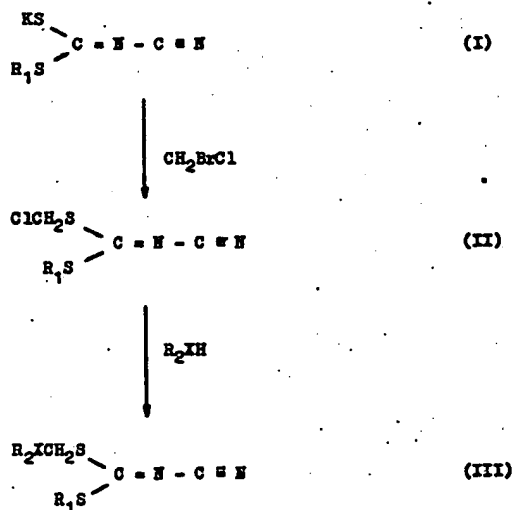
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyanimidodithiokohlensäureestern der allgemeinen Formel III, in der

 $R_1$  = Alkyl, Alkenyl oder Arylalkyl, $R_2$  = Aryl oder Hetaryl, die gegebenenfalls substituiert sein können und $X$  = Sauerstoff oder Schwefel

bedeuten. Erfindungsgemäß werden

Monoester-kaliumsalze der allgemeinen Formel I mit einem 20–30fachen molaren Überschuß an Bromchlormethan in Gegenwart von 0,5 bis 2 Mol-% eines Phasentransferkatalysators wie

Triethyl-benzyl-ammoniumbromid bei Temperaturen zwischen 30°C und 60°C zunächst chlormethyliert und die erhaltenen Chlormethyl-cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel II anschließend mit Alkalithiolaten oder -phenolaten umgesetzt. Formeln (I), (II) und (III)



## Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Cyanimidodithiokohlensäureestern der allgemeinen Formel III, in der

$R_1$  = Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl,

$R_2$  = Aryl oder Hetaryl, die gegebenenfalls substituiert sein können und

X = Sauerstoff oder Schwefel

bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß man Monoester-kaliumsalze der allgemeinen Formel I mit einem 20-30fachen molaren Überschuß an Bromchlormethan in Gegenwart von 0,5 bis 2 Mol-% eines Phasentransferkatalysators wie Triethyl-benzyl-ammoniumbromid bei Temperaturen zwischen 30°C und 60°C zunächst chlormethyliert und die erhaltenen Chlormethyl-cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel II anschließend mit Alkalithiolaten oder -phenolaten umsetzt.

Hierzu 1 Seite Formeln

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bestimmter unsymmetrisch substituierter Ester der Cyanimidodithiokohlensäure, die u. a. als Zwischenprodukte von Interesse sind.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Unsymmetrisch substituierte Ester der Cyanimidodithiokohlensäure sind seit längerem bekannt (J. Org. Chemistry 32, 1566 [1967]).

Aryl- bzw. Hetarylthiomethyl- und Aryl- bzw. Hetaryloxymethylcyanimidodithiocarbonate sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Sie sind prinzipiell jedoch durch Alkylierung der Monoester-kalium-salze der Cyanimidodithiokohlensäure mit Aryl- und Hetaryl-chlormethylethern bzw. -thioethern zugänglich.

Aryl-chlormethylether sind bekanntlich aber wenig stabil, recht hydrolyseempfindlich und nur unter großem präparativem Aufwand herstellbar (J. appl. Chem. 3, 266 [1953]).

Die Verfahren zur Herstellung von Aryl-chlormethylthioethern, beispielsweise aus den entsprechenden Thiolen und Formaldehyd/Salzsäure (J. Amer. Chem. Soc. 67, 655 [1945]) oder mit Bromchlormethan (J. Org. Chemistry 42, 3094 [1977]) sind nicht generell anwendbar, so daß bestimmte, vor allem Hetaryl-chlormethylthioether auf diesem Wege nicht herstellbar und aus der Literatur bisher nicht bekannt sind.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung bestimmter unsymmetrisch substituierter Ester der Cyanimidodithiokohlensäure zu entwickeln.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe, Cyanimidodithiokohlensäureester der allgemeinen Formel III, in der

$R_1$  = Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl,

$R_2$  = Aryl oder Hetaryl, die gegebenenfalls substituiert sein können und

X = Sauerstoff oder Schwefel

bedeuten, herzustellen, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Monoester-kaliumsalze der allgemeinen Formel I mit einem 20-30fachen molaren Überschuß an Bromchlormethan in Gegenwart von 0,5 bis 2 Mol-% eines Phasentransferkatalysators wie Triethyl-benzyl-ammoniumbromid bei Temperaturen zwischen 30°C und 60°C zunächst chlormethyliert und die erhaltenen Chlormethyl-cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel II anschließend mit Alkalithiolaten oder -phenolaten umsetzt.

Die als Ausgangsprodukt dienenden Monoester-kaliumsalze der Cyanimidodithiokohlensäureester (Formel I) sind nach bekannten Methoden zugänglich (J. Org. Chemistry 32, 1566 [1967]).

## Ausführungsbeispiel

Die Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern.

### Beispiel 1:

#### Herstellung von Chlormethyl-cyanimidodithiocarbonaten (Formel II)

- a) Chlormethyl-methyl-cyanimidodithiocarbonat: 68 g (0,4 mol) Kalium-methyl-cyanimidodithiocarbonat werden in 800 ml Bromchlormethan suspendiert und nach Zusatz von 1,5 g Triethylbenzyl-ammoniumbromid 15 Stunden bei 35–45°C gerührt. Dann trennt man vom ausgeschiedenen Kaliumbromid ab, wäscht die Lösung mit Wasser und destilliert das überschüssige Bromchlormethan ab. Der erhaltene Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.  
Ausbeute: 40–52 g (55–72%)  
Schmelzpunkt: 58–60°C  
Auf analoge Weise können aus 0,1 mol der entsprechenden Monoester-kalium-salze der Cyanimidodithiokohlensäure erhalten werden:
- b) Chlormethyl-ethyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 11,2 g (58%)  
Öl
- c) Chlormethyl-n-propyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 13,6 g (65%)  
Öl
- d) Chlormethyl-isopropyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 16,7 g (80%)  
Öl
- e) Allyl-chlormethyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 18,5 g (90%)  
Öl
- f) Benzyl-chlormethyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 18,7 g (73%)  
Schmelzpunkt: 96–99°C

### Beispiel 2:

#### Aryl- bzw. Hetarylthiomethyl-cyanimidodithiocarbonate (Formel III, X = S)

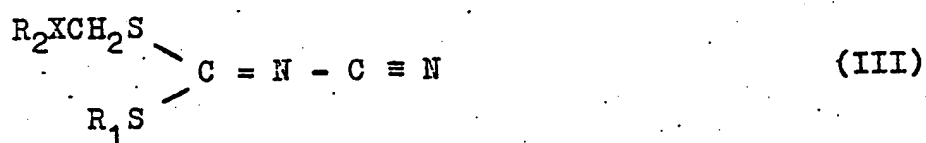
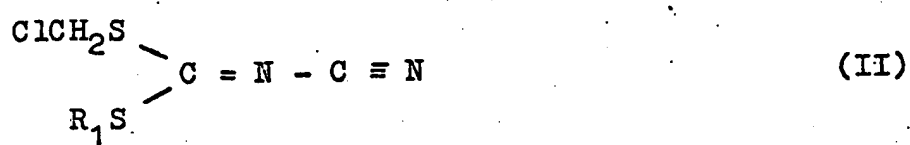
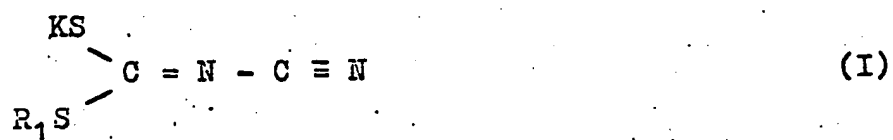
- a) (Benzothiazol-2-yl-thiomethyl)-methyl-cyanimidodithiocarbonat: 8,4 g (0,05 mol) 2-Mercapto-benzothiazol, 9 g (0,05 mol) des nach Beispiel 1 a erhaltenen Chlormethyl-methyl-cyanimidodithiocarbonats, 3,5 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 50 ml Aceton werden vier Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach Filtrieren und Abziehen des Acetons wird der verbleibende Rückstand mit Ethanol verrieben, abgesaugt und umkristallisiert.  
Ausbeute: 10,2 g (65,5%)  
Schmelzpunkt: 96–99°C  
Auf analoge Weise können beispielsweise aus 0,05 mol des nach Beispiel 1 a erhaltenen Chlormethylmethyl-cyanimidodithiocarbonats und 0,05 mol des entsprechenden Thiols hergestellt werden:
- b) (3-Allylthio-1,2,4-thiadiazol-5-yl-thiomethyl)-methyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 7,5 g (45%)  
Schmelzpunkt: 86–88°C
- c) (4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl-thiomethyl)-methyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 9,4 g (66%)  
Schmelzpunkt: 116–118°C
- d) (Benzimidazol-2-yl-thiomethyl)-methyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 3,5 g (24%)  
Schmelzpunkt: 194–196°C (Zers.)
- e) Methyl-(4-nitro-phenyl-thiomethyl)-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 15 g (50%)  
Schmelzpunkt: 110–113°C
- f) (Benzothiazol-2-yl-thiomethyl)-benzyl-cyanimidodithiocarbonat  
Aus 8,4 g (0,05 mol) 2-Mercapto-benzothiazol und 12,8 g (0,05 mol) des nach Beispiel 1 f erhaltenen Benzyl-chlormethyl-cyanimidodithiocarbonats  
Ausbeute: 7,7 g (40%)  
Öl

### Beispiel 3:

#### Aryloxymethyl-cyanimidodithiocarbonate (Formel III, X = O)

- a) Methyl-(4-nitro-phenoxy-methyl)-cyanimidodithiocarbonat: 8 g (0,05 mol) Natrium-4-nitro-phenolat, 9 g (0,05 mol) Chlormethyl-methyl-cyanimidodithiocarbonat und 1 g Kaliumjodid werden in 75 ml trockenem Aceton sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des ausgeschiedenen Natriumchlorids wird die Lösung eindestilliert und der verbleibende Rückstand umkristallisiert.  
Ausbeute: 7,4 g (52,5%)  
Schmelzpunkt: 118,5–120,5°C  
Auf analoge Weise können aus 0,05 mol Chlormethyl-methyl-cyanimidodithiocarbonat und 0,05 mol des entsprechenden Natrium- oder Kalium-phenolats erhalten werden:
- b) (4-Chlor-3-methyl-phenoxy-methyl)-methyl-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 8,1 g (56,5%)  
Schmelzpunkt: 111–113°C
- c) Methyl-(3-nitro-phenoxy-methyl)-cyanimidodithiocarbonat  
Ausbeute: 8,4 g (59,5%)  
Schmelzpunkt: 103–104°C

## Formelblatt





New cyanimido-dithiocarbonate ester(s) prodn. - by reaction of monoester potassium salts with bromo-chloro-methane followed by sodium thiolate or phenolate

Patent Assignee: VEB CHEMIEKOMB BITTERFELD

Inventors: KOCHMANN W; PALLAS M; SCHOPPE G; STEINKE W; WALEK W

#### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DD 256693	A	19880518	DD 281057	A	19850927	198840	B

Priority Applications (Number Kind Date): DD 281057 A ( 19850927)

#### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DD 256693	A		4		

#### Abstract:

DD 256693 A

New (but unclaimed) cyanimido-dithiocarbonic acid esters of formula (III) are prepd. by reaction of a monoester potassium salt (I) with a 20- to 30-fold molar excess of bromochloromethane in the presence of 0.5-2 mol.% of a phase-transfer catalyst (e.g. triethylbenzylammonium bromide) at 30-60 deg.C and reaction of the resulting chloromethyl cyanimidodithiocarbonate (II) with an alkali thiolate or phenolate. In the formulae, R1 is alkyl, alkenyl or aralkyl; R2 is aryl or heteroaryl (opt. subst.); X is O or S.

USE - The products are useful as intermediates.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7645039